

# 组装 L-B 膜光学二次谐波 的实验研究

陈 刚 王恭明 郑家票 章志鸣

(复旦大学物理系)

陶风岚 许临晓

(复旦大学化学系)

## 提 要

一种分子形成的多层 L-B 膜由于相邻层的分子取向相反而使非线性极化抵消,总的  $\chi^{(2)}=0$ 。本文用光学二次谐波方法确定了带有不同极性基团的 L-B 单分子层的有效非线性系数的大小和符号,对有效非线性系数符号相反的两种单分子层交替组装,使相邻单分子层的非线性极化相互叠加,得到了具有较大二阶非线性系数的组装 L-B 膜。

关键词: 表面光学二次谐波, L-B 膜, 组装。

## 一、引 言

Langmuir-Blodgett 膜(简称 L-B 膜)是一种有机单分子膜。它是将某些有机分子材料浮制在水面上,形成单分子层,然后将其移植到固体基板上,形成单层或多层的类晶结构薄膜。L-B 膜中分子的取向是规则的,在外场的作用下,在垂直于分子膜平面的方向产生非线性极化。因此,有可能用 L-B 技术制成非线性薄膜材料。多层 L-B 膜通常是亲水端-亲水端、疏水端-疏水端相联的结构,相邻二层的二阶非线性极化方向相反而抵消。所以,对于一种分子形成的多层结构,其二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}=0$ 。

对于取定的分子坐标系,例如,选定从疏水端指向亲水端为  $\xi$  轴。如果我们能找到有效二阶非线性系数符号相反的两种 L-B 单分子层,把它们交替淀积到基板上,那末,多层结构中各单分子层的非线性极化方向相同,它们的贡献将相互叠加而不是抵消。由此可见,要得到具有大的二阶非线性系数的多层 L-B 膜,单分子层的有效非线性系数的符号同其大小一样,是非常重要的。我们用实验方法确定了硬脂酸和 11-(2-甲基丙烯酰氨基)十一酸这两种 L-B 单分子层的二阶非线性系数具有相反的符号,并测得了它们的大小。把这两种单分子膜交替淀积到基板上,实验证实了它们的二阶非线性极化系数相加。

## 二、原 理

利用 Kretschmann 结构激发表面等离子激光波 (Surface Plasmons Wave, 简称

SPW), 从而得到增强的表面二次谐波<sup>[1]</sup>, 如图 1 所示。

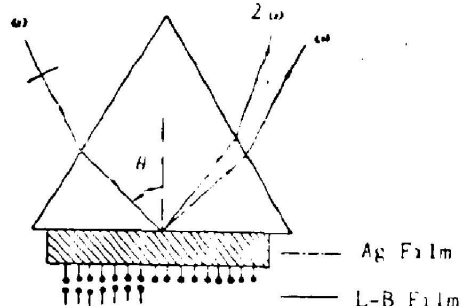


Fig. 1 The Kretschmann configuration for Surface Plasmons Wave excitation

二次谐波信号的比较, 可以得到不同材料 L-B 膜的有效二阶非线性系数的大小和符号。

### 三、实验装置

实验光路如图 2 所示。锁模 Nd:YAG 激光 1064 nm 输出的脉冲宽度为 30 ps, 重复率 10 Hz。经过格兰棱镜调节光强并使出射光为 p 偏振。入射到样品上的能量约为 0.1 mJ/pulse, 光斑直径为 1 mm。实验中保持入射光强不变。样品产生的二次谐波信号由光电倍增管接收后输入 Boxcar, 同时从激光束分出的另一束光经过石英倍频后也输入 Boxcar 作为参考信号, 以消除光强起伏对实验结果的影响。样品放在一个可以旋转的平台上, 转动平台, 即可改变图 1 中的入射角  $\theta$ 。

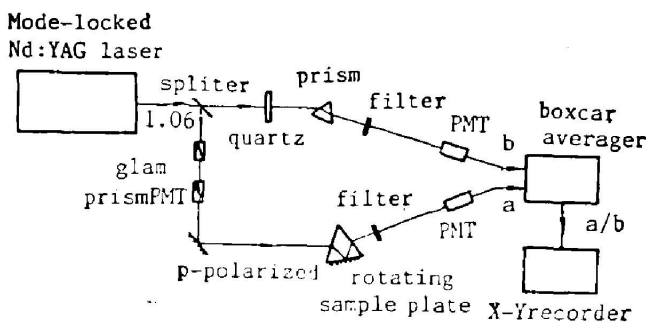


Fig. 2 The experimental arrangement

银膜采用真空镀膜技术镀在重火石玻璃基板上, 银膜的厚度约为 500 Å。重火石玻璃基板通过匹配油和同样材料的等边三角棱镜合为一体(图 1 中未画出)。利用 L-B 技术, 可在疏水的银表面上淀积 L-B 单分子膜。

### 四、实验结果及讨论

实验中所用的分子是硬脂酸(分子 A)和 11-(2-甲基丙烯酰氨基)十一酸(分子 B), 对二阶非线性极化有贡献的极性基团是 COOH 和 CONH。这两种分子都有一个亲水端和一个疏水端, 因此可制成 L-B 单分子膜。

图 3 是银膜上分别淀积有一层和二层这两种单分子膜的实验结果。从图 3 可以看到:  $I_{\text{SHG}}(\text{Ag}+\text{A}) > I_{\text{SHG}}(\text{Ag})^*$ ,  $I_{\text{SHG}}(\text{Ag}+\text{B}) < I_{\text{SHG}}(\text{Ag})$ , 这就说明 A 和 B 分子的有效二阶非

\*  $I_{\text{SHG}}(\text{Ag})$  表示裸银膜产生的二次谐波强度,  $I_{\text{SHG}}(\text{Ag}+\text{A})$  表示银膜上有一层分子 A 单分子层后的二次谐波强度。其余类推。

线性系数的符号正好相反, 分子的非线性极化和银膜的非线性极化相加后产生的总的二次谐波强度有增有减; 而

$$I_{\text{SHG}}(\text{Ag}+\text{A}+\text{A}) < I_{\text{SHG}}(\text{Ag}+\text{A}),$$

$$I_{\text{SHG}}(\text{Ag}+\text{B}+\text{B}) > I_{\text{SHG}}(\text{Ag}+\text{B}),$$

这一结果说明两层分子是亲水端和亲水端相联的, 它们的指向正好相反, 所以二阶非线性极化方向相反而抵消。

在表面等离子激元波激发时, 银表面处的电场强度是指数衰减的<sup>[2]</sup>, 定义衰减长度  $\delta_2$  为电场强度降到表面处  $(1/e)$  的距离, 有

$$\left. \begin{aligned} \delta_2 &= 2I_m [(K_2)_s]^{-1} \frac{\lambda}{2\pi}, \\ (K_2)_s &= -\frac{\epsilon_1}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)^{1/2}}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中  $\epsilon_1$  是银膜的介电常数,  $\epsilon_2$  是银膜外介质的介电常数,  $\lambda$  是入射光波长。对于波长为 1064 nm 的基频光, 可以算出表面等离子激元波激发时银表面电场强度的衰减长度  $\delta_2 \approx 180 \text{ \AA}$ 。根据分子键理论, 分子 A 的单分子层厚度为 24  $\text{\AA}$ , 分子 B 的单分子层厚度为 21  $\text{\AA}$ , 所以, 第一层和第二层单分子层所在处的电场强度不同。它们的二阶非线性极化的方向相反, 但大小不同, 不能完全抵消。淀积有两层 L-B 单分子层的银膜的二次谐波强度不与裸银的二次谐波强度相等, 这点也可以从图 3 中看出。

Rasing 等人用二次谐波方法测量了水面上单分子层的二阶非线性极化率的大小<sup>[3]</sup>, 他们得到分子 A 的分子非线性极化率  $\alpha_{\text{ii}}^{(2)}(\text{A}) = 0.07 \times 10^{-30} \text{ esu}$ 。利用他们的结果, 可以对分子 B 的  $\alpha_{\text{ii}}^{(2)}(\text{B})$  进行估算。

$$\left. \begin{aligned} I_{\text{SHG}} &\propto |P^{\text{NL}}|^2 = |P_{\text{Ag}}^{\text{NL}} + P_{\text{L-B}}^{\text{NL}}|^2, \\ P_{\text{L-B}}^{\text{NL}} &\propto \hat{\chi}^{(2)}: \mathbf{E}\mathbf{E} = N \hat{\alpha}^{(2)}: \mathbf{E}\mathbf{E}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

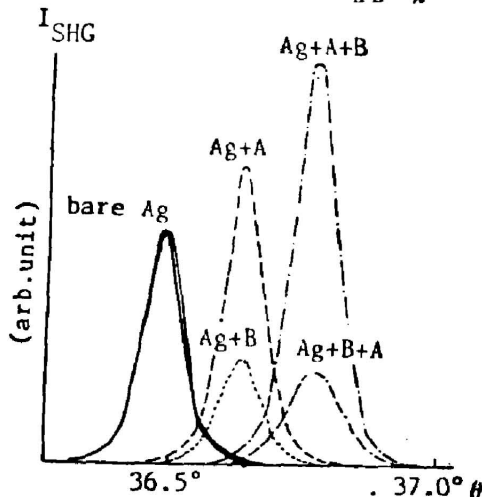


Fig. 4 The SHG intensities of bare Ag and covered with alternative bilayer (a) bilayer of A+B; (b) bilayer of B+A

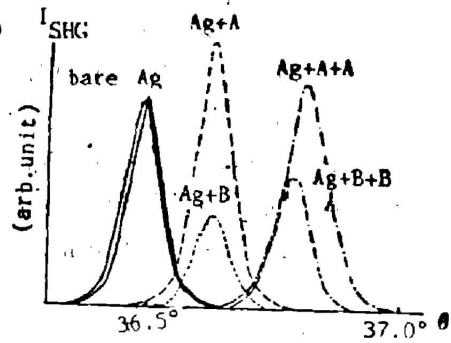


Fig. 3 The SHG intensities of bare Ag and covered with monolayer and bilayer of L-B film (a) molecule A; (b) molecule B

式中  $P_{\text{Ag}}^{\text{NL}}$  是银膜的非线性极化强度,  $P_{\text{L-B}}^{\text{NL}}$  是 L-B 膜的非线性极化强度,  $\hat{\chi}^{(2)}$  是 L-B 膜的二阶非线性极化率张量,  $\hat{\alpha}^{(2)}$  是分子的二阶非线性极化率张量,  $N$  是 L-B 膜的分子面密度,  $\mathbf{E}$  是电场强度。考虑电场的衰减, 取分子中心处的电场强度为平均强度, 并仅考虑  $\hat{\alpha}^{(2)}$  中的  $\alpha_{\text{ii}}^{(2)}$  分量, 有

$$P_{\text{L-B}}^{\text{NL}} \propto N \cdot \alpha_{\text{ii}}^{(2)} E_0^2 \exp(-d_s/\delta_2), \quad (3)$$

式中  $E_0$  是银表面处的电场强度,  $d_s$  是 L-B 膜的厚度, 这里电场强度没有考虑局域场修正。

实验中分子 A 和分子 B 单分子层的分子面密度  $N$  相等, 均为  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , 通过上面关系, 得到分子 B 的非线性极化率。

$$\alpha_{\text{eff}}^{(2)}(\text{B}) = \frac{[I_{\text{SHG}}(\text{Ag+B})]^{1/2} - [I_{\text{SHG}}(\text{Ag})]^{1/2}}{[I_{\text{SHG}}(\text{Ag+A})]^{1/2} - [I_{\text{SHG}}(\text{Ag})]^{1/2}} \exp\{-[d_0(\text{A}) - d_0(\text{B})]/\delta_2\} \\ \times \alpha_{\text{eff}}^{(2)}(\text{A}) = -0.16 \times 10^{-30} \text{esu}, \quad (4)$$

式中  $d_0(\text{A})$ 、 $d_0(\text{B})$  分别是分子 A 和 B 的 L-B 膜的厚度\*。

图 4 是银膜上交替淀积 A 和 B 单分子层的实验结果。如同我们预期的那样,

$$I_{\text{SHG}}(\text{Ag+A+B}) > I_{\text{SHG}}(\text{Ag+A}), \quad I_{\text{SHG}}(\text{Ag+B+A}) < I_{\text{SHG}}(\text{Ag+B}).$$

这表明分子 A 加分子 B 的组合 L-B 膜的有效二阶非线性系数的数值大于分子 A 单层 L-B 膜的数值; 同样, 分子 B 加分子 A 的组合 L-B 膜的非线性系数的数值大于分子 B 单层 L-B 膜的数值。

同样可以估算出组合 L-B 膜的分子二阶非线性极化张量元  $\alpha_{\text{eff}}^{(2)}$  的大小

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\text{eff}}^{(2)}(\text{A+B}) &= 0.23 \times 10^{-30} \text{esu}, \\ \alpha_{\text{eff}}^{(2)}(\text{B+A}) &= -0.25 \times 10^{-30} \text{esu}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

## 五、结 论

本文的结果表明, 用 L-B 膜来制成具有大的二阶非线性系数的薄膜材料在原理和实验上都是可行的。

由于制作 L-B 膜的有机分子通常是由碳氢长链和极性基团构成, 而分子的非线性极化主要来自极性基团的贡献<sup>[3]</sup>, 本文介绍的工作可以通过二次谐波来决定极性基团的二阶非线性极化的大小和符号。这就使我们能够有目的地选择合适的极性基团来合成具有相反符号二阶非线性系数的有机分子, 制备其有实用价值的非线性 L-B 膜。

对有机分子的非线性极化的研究表明, 带有不定域  $\pi$  电子的有机分子可以具有很强的二阶非线性极化系数。它们的  $\alpha_{\text{eff}}^{(2)}$  可达  $10^{-29} \text{esu}$  或更大。因此, 研究带不定域  $\pi$  电子的极性基团的二阶非线性极化系数的符号并合成具有相反非线性系数符号的有机分子将是制备实用非线性 L-B 膜的方向之一。

## 参 考 文 献

- [1] H. J. Simon, D. E. Mitchell *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **33**, No. 26 (Dec), 1531~1534.
- [2] F. Abeles, T. Lopez-Rios; «*Surface Polaritons*» Edited by Company V. M. Agranovich and D. L. Mills, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1982), 239~274.
- [3] Th. Basing, G. Berkovic *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **33**, No. 1, 2 (Sep), 1~5.

\* 已经假定  $\alpha_{\text{eff}}^{(2)}(\text{A})$  的符号为正。

## Experimental study on optical second harmonic generation of Langmuir-Blodgett monolayer assembly

CHEN GANG, WANG GONGMING, ZHENG JIABIAO, ZHANG ZHEMING  
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

TAO FENGGANG AND XU LINXIAO  
(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

(Received 25 June 1987; revised 28 August 1987)

### Abstract

The second order non-linear polarizability of Langmuir-Blodgett multilayer formed with one sort of molecules is zero because of the counteraction of non-linear polarization in adjacent monolayers which have opposite orientation. The magnitude and sign of effective non-linear optical coefficient of Langmuir-Blodgett monolayer with different polar groups have been studied experimentally by optical second harmonic generation technique. We alternatively assembled the monolayers which have opposite sign of polarizability and successfully have their non-linear polarizability superposed constructively. In this way, we can obtain a molecular membrane possessing much larger effective second order non-linear optical coefficient.

**Key words:** surface optical second harmonic generation; Langmuir-Blodgett film; assemble.